

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 3/10, 3/08, 3/37 C23G 1/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/00901 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Januar 1991 (24.01.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01058 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juli 1990 (02.07.90) (30) Prioritätsdaten: 89112552.8 10. Juli 1989 (10.07.89) EP (34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: AT usw. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWIZER, Walter [CH/CH]; Baselstraße 101, CH-4144 Arlesheim (CH). VIO-LANTE, Vincenzo [CH/CH]; Falterstraße 4, CH-4104 Oberwil (CH).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: DK, JP, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PHOSPHATELESS LIQUID WASHING AND CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: PHOSPHATFREIES, FLÜSSIGES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL (57) Abstract The phosphate and chlorineless washing and cleaning agents contain 5 - 60 % wt. potassium carbonate, 1 - 40 % wt. alkaline silicate, 1 - 30 % wt. of an organic builder substance, 1 - 20 % wt. of a polymeric complex former, 30 - 80 % wt. water and 0 - 5 % wt. free alkaline hydroxide. The agents are usable anywhere; completely non-toxic and do not corrode metal surfaces like steel or aluminium. (57) Zusammenfassung Die phosphat- und chlorfreien Wasch- und Reinigungsmittel enthalten 5 - 60 Gew.-% Kaliumcarbonat, 1 - 40 Gew.-% Alkalisilikat, 1 - 30 Gew.-% einer organischen Buildersubstanz, 1 - 20 Gew.-% eines polymeren Komplexbildners, 30 - 80 Gew.-% Wasser und 0 - 5 Gew.-% freies Alkalihydroxid. Die Mittel sind universell verwendbar, toxisch unbedenklich und zeigen keine korrodierende Wirkung gegenüber Metalloberflächen wie Stahl oder Aluminium.			

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

Phosphatfreies, flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel

Die Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, das weder Phosphat noch Chlor enthält und insbesondere in gewerblichen und institutionellen Einrichtungen zum Waschen und Reinigen von Textilien und von Gegenständen mit harten Oberflächen universell verwendbar ist.

Es ist bekannt, daß alkalische Lösungen mit einem pH-Wert über 10 und mit einem hohen Gehalt an freiem Alkalihydroxid effektive Reinigungsmittel sind. So beschreibt die deutsche Patentanmeldung 18 06 206 ein flüssiges Geschirrspülmittel, das 10 - 50 Gew.-% Alkali-, vorzugsweise Kaliumhydroxid, 5 - 30 Gew.-% Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure (NTA) und 5 - 30 Gew.-% Alkalipyrophosphat enthält.

Aus der britischen Patentanmeldung 1 287 887 sind alkalische Reinigungsmittel bekannt, die als maschinelle Geschirrspülmittel verwendet werden und Alkalihydroxid, Alkalicarbonat oder Alkalisilikat, als Komplexbildner die Salze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure oder organischer Phosphonsäuren und gegebenenfalls Wasser enthalten.

In der japanischen Patentanmeldung 59/227 997 werden flüssige Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, die 5 - 40 Gew.-% Natrium- oder Kaliumhydroxid, 2 - 40 Gew.-% eines

...

- 2 -

Alkalisalzes der Nitrilotriessigsäure, 2 - 40 Gew.-% eines Copolymeren aus Isopenten und Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% Natriummetasilikat und bis zu 5 Gew.-% Tenside enthalten.

Aus der US-amerikanischen Patentschrift 4 521 332 sind flüssige, alkalische Reinigungsmitteldispersionen bekannt, die 10 - 45 Gew.-% Natriumhydroxid, 0,04 Gew.-% eines acrylischen Polymeren als Dispersionsmittel, 0,5 - 20 Gew.-% Natrium- oder Kaliumcarbonat, 0,25 - 3 Gew.-% eines Komplexbildners wie beispielsweise NTA-Salze und 0 - 15 Gew.-% eines Alkaliphosphatbildners enthalten.

Aufgrund der hohen Menge an freiem Alkalihydroxid finden diese Mittel nur in bestimmten Anwendungsgebieten Verwertung. So können diese Mittel weder als Entfettungs- und Reinigungsmittel für Alkali-empfindliche Oberflächen wie Aluminium noch in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzt werden.

Bekannte Reinigungsmittel für Alkali-empfindliche Oberflächen, speziell für Aluminium, enthalten daher vorzugsweise kein freies Alkalihydroxid. So beschreibt die europäische Patentanmeldung 282 921 flüssige, phosphatfreie Einphasen-Entfettungsmittel für Aluminiumoberflächen, die Mischungen aus Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten, einen oder mehrere Komplexbildner, zu denen acrylische Polymere, EDTA, NTA, Citronensäure, Gluconsäure und deren Salze zählen, enthalten.

Hingegen sind aus der US-amerikanischen Patentschrift 4 528 039 wäßrige alkalische Reinigungsmittel speziell zur Reinigung von Aluminiumoberflächen bekannt, die Mischungen aus Carbonat und

...

Metasilikat, vorzugsweise in Form ihrer Natriumsalze, in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 2 und gegebenenfalls weitere Bestandteile wie beispielsweise Tenside, Verdickungsmittel, organische Lösungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Aufgabe der Erfindung war es, ein universell verwendbares Wasch- und Reinigungsmittel zu schaffen, das toxisch unbedenklich ist und maximal 5 Gew.-% freies Alkalihydroxid enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ein phosphatfreies, flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend (A) 5 - 60 Gew.-% Kaliumcarbonat, (B) 1 - 40 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Molverhältnis von M_2O : SiO_2 von 1 : 2 bis 1 : 4, wobei M Natrium oder Kalium bedeutet, (C) 1 - 30 Gew.-% einer organischen Buildersubstanz, (D) 1 - 20 Gew.-% eines polymeren Komplexbildners und (E) 30 - 80 Gew.-% Wasser, mit der Maßgabe, daß die Bestandteile (A) bis (D) als wasserfreie Substanzen berechnet werden.

Die in den Mitteln enthaltenen Bestandteile, die in Form ihrer Salze eingesetzt werden, können mit Ausnahme von (A) als Natrium- und/oder Kaliumsalze vorliegen. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis Kalium zu Natrium in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise mindestens 3 : 1. Besonders bevorzugt sind Gewichtsverhältnisse Kalium zu Natrium zwischen 5 : 1 und 60 : 1, insbesondere zwischen 7 : 1 und 50 : 1. Vorteilhaft ist auch der Einsatz aller salzartigen Bestandteile in Form der Kaliumsalze.

Der Anteil an Kaliumcarbonat (A) in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 5 - 60 Gew.-%. Vorzugsweise wird Kaliumcarbonat in Mengen von 10 - 55 Gew.-% und insbesondere von 20 - 50 Gew.-% eingesetzt.

...

Die verwendeten Alkalisilikate (B) sind Natrium- oder Kaliumsilikate oder Gemische von diesen mit einem Molverhältnis von M_2O zu SiO_2 von 1 : 2 bis 1 : 4, wobei M das Alkalimetallkation darstellt. Vorzugsweise werden Kaliumsilikate eingesetzt. Der Anteil an Alkalisilikaten (B) in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 1 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 - 20 Gew.-% und insbesondere 2 - 10 Gew.-%.

Als organische Buildersubstanzen (C) eignen sich die Alkalisalze von Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure und Bernsteinsäure, von Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie von Polyphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP). Vorzugsweise werden NTA und HEDP in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Der Anteil an organischen Buildersubstanzen (C) in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 1 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 20 Gew.-%, wobei Polycarboxylate zu 0 bis 100 Gew.-% und Phosphonate zu 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischer Buildersubstanz, eingesetzt werden. Insbesondere sind bei der Verwendung von Nitrilotriessigsäure in Form des Natriumsalzes Mengen von 2 - 10 Gew.-% bevorzugt. Vorteilhaft ist auch der Einsatz von Gemischen, beispielsweise bestehend aus 0 - 15 Gew.-% Salzen der Citronensäure, 2 - 10 Gew.-% Salzen der Nitrilotriessigsäure und 0,5 - 2 Gew.-% Salzen der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure.

Geeignete polymere Komplexbildner (D) sind (co-)polymere Polycarboxylate, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleinate und insbesondere copolymere Alkalisalze der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche mit 10 bis 50 % Maleinsäure, wobei Natrium- und Kaliumsalze gleichermaßen bevorzugt sind. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen

...

1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Mit Vorteil verwendete Verbindungen dieser Klasse sind auch Salze von Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid mit Vinylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als besonders günstig hat sich der Einsatz von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze erwiesen. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an polymeren Komplexbildnern (D) liegt zwischen 1 und 20 Gew.-%. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel 1,5 - 20 Gew.-% und insbesondere 2 - 5 Gew.-% (D).

Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mittel liegt zwischen 30 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 35 und 55 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind vorzugsweise klare wäßrige Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 11 und 14. Die Viskosität der Mittel liegt bei 20 °C unter 200 mPa, vorzugsweise ist die Viskosität kleiner als 150 mPa. Die Mittel weisen zudem den Vorteil auf, daß sie auch unter extremen Temperaturbedingungen wie -20 °C lagerstabil sind, d. h. es wird kein Absetzen essentiell wichtiger Bestandteile beobachtet, und gießfähig bleiben. Außerdem sind sie frei von organischen Lösungsmitteln und zeigen keine korrodierende Wirkung gegenüber metallischen Geräten und harten Oberflächen aus Stahl oder Leichtmetallen wie Aluminium.

Als weiteren Bestandteil können die Mittel 0 - 5 Gew.-% Alkali-hydroxid enthalten. Bevorzugt ist der Einsatz von Kaliumhydroxid

...

in Mengen von 0,5 - 4 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 - 3 Gew.-%.

Ebenso kann es in einigen Fällen von Vorteil sein, den Mitteln schaumarme, alkaliresistente, übliche anionische, nichtionische oder amphotere Tenside in Mengen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 - 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 - 3 Gew.-% zuzusetzen.

Ferner können die Mittel zusätzliche Bestandteile wie Farb- und Duftstoffe, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, wie wasserlösliche Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren, der Cellulose oder der Stärke, und Bleichmittel enthalten. Der Gesamtgehalt der Mittel an diesen zusätzlichen Bestandteilen beträgt 0 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Mittel aus 20 - 55 Gew.-% Kaliumcarbonat, 1,5 - 20 Gew.-% Kaliumsilikat mit einem Molverhältnis von $K_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 4, 3 - 10 Gew.-% einer organischen Buildersubstanz in Form der Natriumsalze, vorzugsweise Natriumsalze der Nitrilotriessigsäure, 1,5 - 10 Gew.-% eines Copolymeren in Form des Natriumsalzes, vorzugsweise Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure oder aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, und 30 - 60 Gew.-% Wasser. Das Gewichtsverhältnis Kalium zu Natrium liegt zwischen 7 : 1 und 50 : 1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bestehen die Mittel aus 20 - 50 Gew.-% Kaliumcarbonat, 1,5 - 20 Gew.-% Kaliumsilikat mit einem Molverhältnis von $K_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 4, 2 - 10 Gew.-% Natriumsalze der Nitrilotriessigsäure, 1,5 - 5 Gew.-% eines Copolymeren in Form des Natriumsalzes aus Acrylsäure und Maleinsäure oder aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, 0,5 - 4

...

Gew.-% Natrium- oder Kaliumhydroxid und 35 - 60 Gew.-% Wasser. Das Gewichtsverhältnis Kalium zu Natrium liegt zwischen 5 : 1 und 50 : 1.

Ebenso bevorzugt sind Mittel, bestehend aus 22 - 50 Gew.-% Kaliumcarbonat, 1,5 - 20 Gew.-% Kaliumsilikat mit einem Molverhältnis von $K_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 4, 2 - 10 Gew.-% Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure, 0,5 - 1,5 Gew.-% Natriumsalz von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1,5 - 5 Gew.-% eines Copolymeren in Form des Natriumsalzes, vorzugsweise Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure oder aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, 0 - 15 Gew.-% Natriumcitrat, 0 - 4 Gew.-% Kaliumhydroxid und 35 - 55 Gew.-% Wasser. Das Gewichtsverhältnis Kalium zu Natrium ist größer als 5 : 1.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen Mittel dar, in denen alle Bestandteile in den oben angegebenen Mengen in Form der Kaliumsalze vorliegen.

Ebenso sind solche Ausführungsformen bevorzugt, in denen die Mittel die oben beschriebenen Bestandteile in den obigen Mengen und zusätzlich 1 - 10 Gew.-% weitere Bestandteile wie Tenside, Farb- und Duftstoffe und Bleichmittel enthalten.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Wasch- und Reinigungsmittel, bei dem die Komponenten in an sich bekannter Weise miteinander vermischt werden. Vorzugsweise werden nacheinander das Alkalihydroxid, das Alkalisilikat (beide Komponenten sofern vorgesehen) und die organische Buildersubstanz in vollentsalztem Wasser unter Rühren gelöst. Dabei wird mittels einer äußeren Kühlung eine Temperatur zwischen 30

...

und 60 °C eingestellt. Die Zugabe der übrigen Bestandteile wie Kaliumcarbonat, polymerer Komplexbildner, gegebenenfalls Tenside, Farb- und Duftstoffe, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Bleichmittel kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Nach der Abkühlung auf 25 - 40 °C wird die Lösung filtriert. Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, einen Stoff- oder Papierfilter zu verwenden, der eine Porengröße zwischen 80 - 120 µm besitzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich sowohl als Waschmittel für Textilien als auch als Reinigungsmittel für harte Oberflächen verwenden. Der Einsatz als phosphatfreies Geschirreinigungsmittel in Anlagen, die eine Flüssigdosierung aufweisen, ist dabei ebenso bevorzugt wie die Verwendung als nicht korrodierend wirkendes Ab-lauge-, Entfettungs- und Reinigungsmittel für Geräte mit Metalloberflächen, die beispielsweise Stahl oder Aluminium enthalten und in der Farb-, Nahrungsmittel- und Metallindustrie eingesetzt werden. Ferner lassen sich die Mittel auch als Tauchreiniger oder schaumarme Sprühreiniger für kleinere Geräte verwenden.

Beispiele

Beispiel 1:

Das Beispiel beschreibt die Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmittels, das kein freies Alkalihydroxid enthält.

Es wurden 90 kg Kalium-Wasserglas (30 % Aktivsubstanz), 48 kg Nitrilotriessigsäure in Form des Trinatriumsalzes (92 % Aktivsubstanz), 383 kg Kaliumcarbonatpulver und 69 kg einer 35 %igen wäßrigen Lösung von Sokalan CP2 (Natriumsalz eines Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether; Markenname der BASF) unter Rühren und äußerer Kühlung in 410 kg vollentsalztem Wasser gelöst. Anschließend wurde die Lösung über einen Stofffilter (Porengröße 100 µm) filtriert.

Beispiel 2:

Weitere erfindungsgemäße Mittel wurden dadurch erhalten, daß in Beispiel 1 Kaliumwasserglas durch Natriumwasserglas und gleichzeitig das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure gegen das Kaliumsalz und/oder das Natriumsalz des Copolymeren durch das Kaliumsalz ersetzt wurden.

Weitere erfindungsgemäße Mittel wurden auch erhalten, indem man das in Beispiel 1 verwendete Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure ganz durch Citrate, Succinate oder Tartrate ersetzte, oder indem man das in Beispiel 1 verwendete Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure zu 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, durch das Natriumsalz von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure ersetzte.

Ebenso wurden weitere erfindungsgemäße Mittel dadurch erhalten, daß in Beispiel 1 die 35 %ige Lösung von Sokalan CP2 durch eine 35 %ige Lösung von Sokalan CP5 oder durch Sokalan CP 7 oder Sokalan

...

CP 8 (copolymere Natriumsalze aus Acrylsäure und Maleinsäure, Markennamen der BASF AG) ersetzt wurde.

Ebenso wurden weitere erfindungsgemäße Mittel dadurch erhalten, daß die in den obigen Beispielen eingesetzten Salze in Form der Kaliumsalze zugegeben werden.

Beispiel 3:

Das Beispiel beschreibt die Herstellung eines Wasch- und Reinigungsmittels, das freies Kaliumhydroxid enthält.

Es wurden 8,5 kg Kaliumhydroxid (90 % Aktivsubstanz) in 410 kg vollentsalztem Wasser unter Rühren und äußerer Kühlung bei 55 °C gelöst. Anschließend wurden wie in Beispiel 1 nacheinander 85 kg Kaliumwasserglas (30 % Aktivsubstanz), 48 kg Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure (92 % Aktivsubstanz), 380 kg Kaliumcarbonatpulver und 68,5 kg einer 35 %igen wäßrigen Lösung von Sokalan CP2 unter Rühren zugegeben, gelöst und filtriert.

Beispiel 4:

Weitere erfindungsgemäße Mittel wurden erhalten, indem in Beispiel 3 Kaliumhydroxid und Kaliumwasserglas durch die entsprechenden Natriumsalze und gleichzeitig das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure und das Natriumsalz des Copolymeren durch die entsprechenden Kaliumsalze ersetzt wurden und dadurch, daß alle Salze in Form der Kaliumsalze zugegeben wurden.

Weitere erfindungsgemäße Mittel wurden auch erhalten, indem man das in Beispiel 3 verwendete Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure teilweise (zu 15 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure) durch Natriumcitrat oder Kaliumcitrat oder durch das Natriumsalz von 1-Hydroxyethan-1,1-di-

...

phosphonsäure oder von Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure ersetzt.

Ebenso wurden weitere erfindungsgemäße Mittel dadurch erhalten, daß in Beispiel 3 die 35 %ige Lösung von Sokalan CP 2 durch eine 35 %ige Lösung von Sokalan CP 5 oder durch Sokalan CP 7 oder Sokalan CP 8 ersetzt wurde.

Beispiel 5:

Dieses Beispiel beschreibt die anwendungstechnische Prüfung, die in einer Haushaltswaschmaschine mit horizontal angeordneter Wäschetrommel (Typ: Adora 4) unter folgenden Bedingungen durchgeführt wurde:

Waschtemperatur: 40 °C, 60 °C und 95 °C

Einlaugenverfahren

Wasserhärte: 14 °d (140 mg CaO pro Liter)

Waschmitteldosierung: 40 g

Textilproben: je 2 Teststreifen mit gleicher Anschmutzung und 2 kg saubere Füllwäsche

4fache Bestimmung

Das geprüfte erfindungsgemäße Textilwaschmittel W besaß folgende Zusammensetzung:

38 Gew.-% Kaliumcarbonat

9 Gew.-% Kaliumwasserglas (30 % Aktivsubstanz)

0,5 Gew.-% Kaliumhydroxid (90 % Aktivsubstanz)

5 Gew.-% Nitrilotriessigsäure-trinatriumsalz (92 % Aktivsubstanz)

7 Gew.-% Sokalan CP 5 (Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz; 35 % Aktivsubstanz)

Rest Wasser

Die Zusammensetzung der Vergleichsrezeptur V, einem herkömmlichen stark Alkalihydroxid-haltigen gewerblichen Textilwaschmittel, lautete:

9,5 Gew.-% Kaliumwasserglas (30 % Aktivsubstanz)

23,5 Gew.-% Kaliumhydroxid (90 % Aktivsubstanz)

5 Gew.-% Nitrilotriessigsäure-trinatriumsalz (92 % Aktivsubstanz)

8,5 Gew.-% Sokalan CP 5 (35 % Aktivsubstanz)

Rest Wasser

Anschmutzungen:

- | | | |
|------|---|------------------------------------|
| I | Staub/Wollfett auf Baumwolle | |
| II | Staub/Hautfett auf veredelter Baumwolle | |
| III | Staub/Hautfett auf Polyester/veredelter Baumwolle | |
| IV | Staub/Hautfett auf Polyester | |
| V | Lippenstift | auf Polyester/veredelter Baumwolle |
| VI | Make-up | auf Polyester/veredelter Baumwolle |
| VII | Mineralöl | auf Polyester/veredelter Baumwolle |
| VIII | Rotwein | auf veredelter Baumwolle |
| IX | Tee | auf veredelter Baumwolle |
| X | Kaffee | auf veredelter Baumwolle |
| XI | Milch/Kakao | auf Baumwolle |

Bei der Auswertung der Tabellen 1 bis 3 ist zu berücksichtigen, daß Remissionsunterschiede von 2 % und mehr direkt vom Verbraucher nachvollzogen werden können. Die optische Auswertung der Waschergebnisse erfolgte mit einem Zeiß-Reflektometer bei 460 nm. Es ist zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Waschmittel W über alle Temperaturen vergleichbare bis bessere Ergebnisse lieferte als das herkömmliche Vergleichswaschmittel V.

...

Tabelle 1:

Temperatur 40 °C

Anschmutzungen	% Remission für	
	W	V
II	41,7	40,0
IV	61,3	61,9
V	34,6	36,9
VI	52,4	49,3
VII	84,6	85,3
VIII	34,0	32,4
X	48,4	45,7

Tabelle 2:

Temperatur 60 °C

Anschmutzungen	% Remission für	
	W	V
I	65,5	65,4
II	51,1	49,4
III	57,6	53,0
IV	68,3	61,1
V	45,6	42,3
VI	54,6	54,4
VII	86,8	86,5
VIII	33,1	32,0
IX	22,2	22,8
X	51,2	47,8
XI	71,2	61,7

Tabelle 3:

Temperatur 95 °C

Anschmutzungen	% Remission für	
	W	V
I	76,3	74,8
II, III	53,1	51,8
IV	69,1	56,3
V	64,4	62,1
VI	64,1	68,8
VII	94,2	93,9
VIII	34,1	33,9
IX	21,7	24,3
X	56,3	55,5
XI	73,5	71,4

Die anwendungstechnische Prüfung weiterer erfindungsgemäßer Mittel
ergab vergleichbare Ergebnisse.

Patentansprüche

1. Phosphatfreies, flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend (A) 5 - 60 Gew.-% Kaliumcarbonat, (B) 1 - 40 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Molverhältnis von $M_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 4, wobei M Natrium oder Kalium bedeutet, (C) 1 - 30 Gew.-% einer organischen Buildersubstanz, (D) 1 - 20 Gew.-% eines polymeren Komplexbildners und (E) 30 - 80 Gew.-% Wasser, mit der Maßgabe, daß die Bestandteile (A) bis (D) als wasserfreie Substanzen berechnet werden.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Kaliumionen zu Natriumionen mindestens 3 : 1 beträgt und vorzugsweise zwischen 5 : 1 und 60 : 1 liegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel 10 - 55 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 50 Gew.-% Kaliumcarbonat enthalten.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisilikat (B) Kaliumsilikat in den Mengen von 1,5 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% enthalten ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische Buildersubstanz Nitrilotriessigsäure in Form des Trinatriumsalzes in Mengen von 1 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 10 Gew.-% enthalten.

...

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polymeren Komplexbildner (D) Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure oder aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, vorzugsweise in Form der Natriumsalze, in Mengen von 1,5 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 5 Gew.-% enthalten.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kaliumhydroxid in Mengen von 0,5 - 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% enthalten.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Tenside in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% enthalten.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß alle salzartigen Bestandteile in Form der Kaliumsalze vorliegen.
10. Verfahren zur Herstellung eines phosphatfreien flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, enthaltend (A) 5 - 60 Gew.-% Kaliumcarbonat, (B) 1 - 40 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Molverhältnis von $M_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 4, wobei M Natrium oder Kalium bedeutet, (C) 1 - 30 Gew.-% einer organischen Buildersubstanz, (D) 1 - 20 Gew.-% eines polymeren Komplexbildners und (E) 30 - 80 Gew.-% Wasser, mit der Maßgabe, daß die Bestandteile (A) bis (D) als wasserfreie Substanzen berechnet werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel in an sich bekannter Weise hergestellt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT / EP 90 / 01058

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC INT.CL. ⁵ C11D3/10; C11D3/08; C11D3/37; C23G1/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C11D ; C23G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	GB, A, 2086410 (SANDOZ) 12 May 1982 see claims 1-11 * example 4 *	1-10
Y	US, A, 4457322 (F. RUBIN) 03 July 1984 see claims 1, 8, 9 * example 5 * (cited in the application)	1-10
Y	EP, A, 120533 (UNILEVER) 3 October 1984 see page 4, lines 15 - 35; claims 1, 12	1, 5
A	DE, A, 2435479 (HENKEL) 12 February 1976 see claims 1, 2, 7	1, 4, 5, 7
A	US, A, 3627686 (P. SABATELLI) 14 December 1971 see column 5, lines 9-29 * column 2, lines 25-45 *	1, 5, 6, 10

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
20 September 1990 (20.09.90)	3 October 1990 (03.10.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

PG/EPG0101GE
SA 38457

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

20/09/90

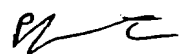
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2086410	12-05-82	BE-A- 890621	05-04-82
		CH-A- 647286	15-01-85
		DE-A, C 3139091	19-05-82
		FR-A, B 2491947	16-04-82
		JP-A- 57092094	08-06-82
		NL-A- 8104556	03-05-82
		US-A- 4388205	14-06-83

US-A-4457322	03-07-84	CA-A- 1216489	13-01-87
		EP-A, B 0119641	26-09-84
		JP-A- 59162282	13-09-84
		US-A- 4528039	09-07-85

EP-A-120533	03-10-84	AU-B- 561704	14-05-87
		AU-A- 2593184	27-09-84
		CA-A- 1219510	24-03-87
		JP-A- 59182897	17-10-84
		US-A- 4556504	03-12-85

DE-A-2435479	12-02-76	None	

US-A-3627686	14-12-71	None	

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D3/10 ; C11D3/08 ; C11D3/37 ; C23G1/22		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifizierungssystem	Klassifizierungssymbole	
Int.Kl. 5	C11D ; C23G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	GB,A,2086410 (SANDOZ) 12 Mai 1982 siehe Ansprüche 1-11 * Beispiel 4 *	1-10
Y	US,A,4457322 (F. RUBIN) 03 Juli 1984 siehe Ansprüche 1, 8, 9 * example 5 * (in der Anmeldung erwähnt)	1-10
Y	EP,A,120533 (UNILEVER) 03 Oktober 1984 siehe Seite 4, Zeilen 15 - 35; Ansprüche 1, 12	1, 5
A	DE,A,2435479 (HENKEL) 12 Februar 1976 siehe Ansprüche 1, 2, 7	1, 4, 5, 7
A	US,A,3627686 (P. SABATELLI) 14 Dezember 1971 siehe Spalte 5, Zeilen 9 - 29 * Spalte 2, Zeilen 25-45 *	1, 5, 6, 10
<p>⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHLEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließungsdatum des internationalen Recherchenberichts	
20. SEPTEMBER 1990	03. 10. 90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	PFANNENSTEIN H. 	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

pat/ep90/01050
 SA 38457

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20/09/90

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2086410	12-05-82	BE-A- 890621	05-04-82
		CH-A- 647286	15-01-85
		DE-A, C 3139091	19-05-82
		FR-A, B 2491947	16-04-82
		JP-A- 57092094	08-06-82
		NL-A- 8104556	03-05-82
		US-A- 4388205	14-06-83
US-A-4457322	03-07-84	CA-A- 1216489	13-01-87
		EP-A, B 0119641	26-09-84
		JP-A- 59162282	13-09-84
		US-A- 4528039	09-07-85
EP-A-120533	03-10-84	AU-B- 561704	14-05-87
		AU-A- 2593184	27-09-84
		CA-A- 1219510	24-03-87
		JP-A- 59182897	17-10-84
		US-A- 4556504	03-12-85
DE-A-2435479	12-02-76	Keine	
US-A-3627686	14-12-71	Keine	

Titre *Aq. washing and cleaning compsn. free from phosphate - contg. potassium carbonate, alkali silic.***Données de publication****N° de publication**

EP-407626 A 19910116 DW1991-03 * AP: 1989EP-0112552 19890710 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

WO9100901 A 19910124 DW1991-07 DSNW: DK JP US

PT--94637 A 19910320 DW1991-14

DK9200016 A 19920107 DW1992-29 C11D-003/10 AP: 1990WO-EP01058 19900702; 1992DK-0000016 19920107

Numéro de Priorité 1989EP-0112552 19890710**Nbre de Pays Couverts** 16**Nbre de Publications** 4**Brevets Cités** DE2435479; EP-120533; GB2086410; US3627686; US4457322**CIB** C11D-003/10 C11D-003/08 C11D-003/37 C23G-001/22**Résumé****Basic**

EP-407626 A A liq. washing and cleaning compsn., free from phosphate, contains (A) 5-60 wt.% of K₂CO₃, (B) 1-40% of alkali silicate with molar ratio of M₂O : SiO₂ of 1 : 2-4, (C) 1-30% of an organic builder, (D) 1-20% of a polymeric complex-former, and (E) 30-80% of water, where (A) - (D) are calc. as anhydrous cpds. M = Na or K.

USE/ADVANTAGE - The compsns. can be used in industry and institutions for washing and cleaning textiles and hard surfaces, e.g. of steel or Al. The compsns. are free from P and Cl, are universally applicable, are toxicologically acceptable, and contain not more than 5 wt.% of free alkali hydroxide. (8pp Dwg.No.0/0)

Déposant & Inventeur(s)**Déposant** (HENK) HENKEL KGAA**Inventeurs** SCHWITZER W; VIOLANTE V; SCHWIZER W**Codes d'accès****Numéro** 1991-015912 [03]**No. Sec.** C1991-006804**Codes****Codes Manuels** CPI: A12-W12A A12-W12B D11-B03 D11-B11 D11-B19 D11-D01B**Classes Derwent** A97 D25**Codes de mise à jour****Code de mise à jour** 1991-03**Code Mise à Jour Equivalents** 1991-07; 1991-14; 1992-29

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)